

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-144062

(43)Date of publication of application : 18.05.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 02-264974

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 04.10.1990

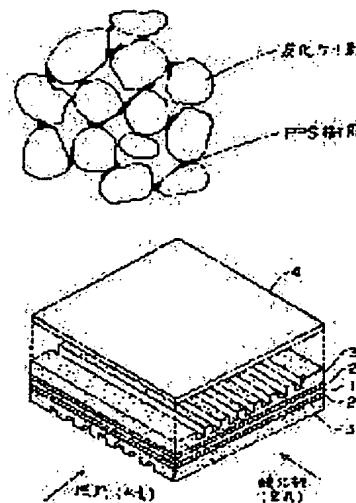
(72)Inventor : KOGAMI TAJI
UENO SANJI

(54) MANUFACTURE OF ELECTROLYTE MATRIX FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a matrix layer having sufficient mechanical strength and good wetting property by crushing and mixing in advance, with a crusher, binder and particles having resistance against electrolyte, dispersing it in aqueous solvent and adjusting matrix ink.

CONSTITUTION: A fuel cell is constituted by laminating a plural number of single cells, with a separator 4 interposed in between, each consisting of a pair of porous electrodes 3 with their opposing surfaces formed with a catalyst layer 2 with an electrolyte-impregnated matrix layer 1 sandwiched in between. The component materials, electrolyte resistant particles and binder, are crushed and mixed in advance with a crusher and dispersed in an aqueous solvent to adjust matrix ink. Because of the very fine size of the PPS resin particles as binder, the particles do not clog the pores made by silica as particles having resistance against electrolyte, the pore ratio is prevented from lowering.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平4-144062

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月18日

H 01 M 8/02

M

9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池電解質マトリックスの製造方法

⑯ 特 願 平2-264974

⑰ 出 願 平2(1990)10月4日

⑱ 発 明 者 小 上 泰 司 神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

⑲ 発 明 者 上 野 三 司 神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁理士 則近 憲佑

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池電解質マトリックスの製造方法

2. 特許請求の範囲

燃料電池を構成する一对の多孔質電極の間に配設されるマトリックス層を製造する場合に、その構成材料である耐電解質性微粒子と結着剤とを、予め粉砕機で同時に粉砕・混合し、その後、水系溶媒に分散してマトリックスインクを調整することを特徴とする燃料電池電解質マトリックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、燃料電池電解質マトリックスの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、燃料の有しているエネルギーを直接電気的エネルギーに変換する装置として燃料電池が知られている。この燃料電池は、通常、第4図に示

した様に、電解質を含浸したマトリックス層1を挟んで、対向面に触媒層2を形成した一对の多孔質電極3を配置して成る単電池を、セパレータ4を介して多数積層して構成されている。そして、一方の電極である燃料極の背面に水素等の燃料を供給し、また、他方の電極である空気極の背面に空気等の酸化剤を供給して、このとき起こる電気化学的反応を利用して、上記電極間から電気エネルギーを取り出すようにしたものであり、前記燃料と酸化剤が供給されている限り、高い変換効率で電気エネルギーを取り出すことができるものである。

このような燃料電池においては、前記マトリックス層1は、電池特性の向上及びその長期的安定性を図る上で重要な構成要素の一つであるため、以下に示す機能が要求されている。

①燃料電池の運転温度である180℃～230℃で、高濃度の電解質に対して熱的及び化学的に安定であること。

②電解質との親和性が高く、その保持力が高い

こと。

③イオンの良導体である（電池にした時の内部抵抗が低い）と同時に、電氣的に絶縁体であること。

④燃料と空気がマトリックス層を通して直接混合（クロスオーバー）しないよう、十分な泡出圧力（バブルブレッシャ）を有していること。

⑤電池とした場合、マトリックス層としての形状が保てる程度の十分な機械的強度を有していること。

このような機能を有するマトリックス層を得るために、従来から以下に示す様な方法が用いられていた。即ち、炭化ケイ素等の耐電解質性を有する微粒粉末と、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素樹脂粉末またはポリフェニレンサルファイド（PPS）などのスーパーエンブラ樹脂粉末を、増粘剤で粘度を調整した水系溶媒に分散混合し、マトリックスインクを調整する。次に、バーキャスト法またはカーテンコート法等で上記インクを電極に塗布し、マトリックス層を

十分なバインダー効果を有し、機械的強度の高いマトリックス層を得るためには、樹脂の混合比率を多くするか、熱処理温度を高くする必要があった。しかし、上記樹脂そのものは電解質に対する濡れ性に乏しく（撥水性が高く）、また、高温で熱処理する程、その撥水性は高くなる。このような樹脂の性質から、マトリックス層のリン酸に対する濡れ性を高めるためには、使用する樹脂の量を少なくし、熱処理温度を低くする必要があった。

この様に、マトリックス層の機械的強度を高めることと、リン酸に対する濡れ性を高めることは相反することであり、両要望を満足するマトリックス層の製造方法の開発が切望されていた。

本発明は、上記の欠点を解消するために提案されたもので、その目的は、十分な機械的強度を有し、濡れ性の高いマトリックス層を得ることのできる燃料電池の電解質マトリックスの製造方法を提供することにある。

[発明の構成]

（課題を解決するための手段）

形成する。その後、マトリックス層を形成した電極を、上記樹脂の融点近傍で熱処理する。この時、上記樹脂は耐電解質性を有する微粒子の表面に付着して、微粒子間のバインダーとして作用する。この様にしてマトリックス層を形成したアノード電極とカソード電極を一体化する時に、マトリックス層に電解質を含浸し、電解質マトリックス層を形成している。

（発明が解決しようとする課題）

上記の様に、フッ素樹脂またはスーパーエンブラ樹脂は、耐電解質性を有する微粒子のバインダーとして用いられるが、このバインダー効果をより高くするためには、上記粉末をミクロ的に混合する必要がある。即ち、水系溶媒に分散する粒子の径をより小さくする必要がある。

しかしながら、従来の製造方法においては、それぞれの樹脂粉末を溶媒に分散することにより混合するか、樹脂粉末の状態で混合した後、溶媒に分散していたため、樹脂の粒径は比較的大きく、ミクロ的に混合することはできなかった。従って、

本発明の燃料電池の電解質マトリックスの製造方法は、耐電解質性微粒粉末と結着剤としての樹脂粉末とを、予め粉碎機で同時に粉碎・混合した後、増粘剤を含む水系溶媒に分散し、マトリックスインクを調整し、次に、カーテンコート法等によって上記インクを電極に塗布した後、熱処理を行うことによりマトリックス層を形成するものである。

なお、結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）より選んだ少なくとも1種ないしはそれらの混合粉末を用いることができる。

また、耐電解質性微粒粉末としては、シリコンカーバイド、タンゲステンカーバイド、シリコンナイトライド、酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、リン酸ジルコニウム、リン酸シリコンより選

んだ少なくとも1種ないしはそれらの混合物を用いることができる。

(作用)

上記耐電解質性微粒粉末と樹脂粉末とを混合して、粉碎機を通すことにより、両粉末はより細かく粉碎され、同時に粉碎機中で混合される。また、粉碎作業によってより細かくなった粉末同士が、互いに衝突を繰り返すことによって、さらに細かく粉碎されるので、よりミクロな混合が達成される。

以下、実施例によって、本発明の製造方法を具体的に説明する。

(実施例)

まず、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素と、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂を、重量比9:1の割合で、Vブレンダーによって混合する。上記混合物を粉碎機であるマイクロバルベライザー(ホソカワミクロン株式会社製)にて、粉碎・混合した。この時の回転数は、 20000rpm であった。その後、上記混合物

図に従来の方法によって形成したマトリックス層の構造を示した。図から明らかな様に、従来の方法によるマトリックス層においては、炭化ケイ素の作る気孔中に、PPS樹脂の比較的大きな粒子が入り込むため、気孔率を大幅に低下させていた。一方、本発明の製造方法によるマトリックス層においては、PPS樹脂の粒子が非常に細かいため、炭化ケイ素の作る気孔を埋めることがないため、気孔率の低下をもたらすことを防止できる。

また、本発明の製造方法によれば、従来と同様の強度を有するマトリックス層を得るために必要なPPS樹脂の使用量は、従来に比べて40~50%低減することができる。これにより、気孔率は5%程度向上した。さらに、リン酸の含浸量は、理論上マトリックス層の気孔の100%を満たす量であった。このことから、リン酸に対するマトリックス層の濡れ性は十分に高いものといえる。また、電池とした時のバブルプレッシャは、約 1.6kg/cm^2 で、従来のマトリックス層の場合と比較して5割程度向上した。さらに、電池特性

を水に分散し、マトリックスインクとした。なお、このインク粘度が 300cps 程度になるように、増粘剤として酸化ポリエチレンを添加して調整した。また、インク重量に対する固形分の割合は約50%であった。

次に、カーテンコーター法によって、触媒を形成した電極に上記インクを塗布し、マトリックス層を形成した後、 280°C で30分熱処理を行った。このマトリックス層の厚さは $70\mu\text{m}$ 程度であった。また、上記の方法でマトリックス層を形成したアノード電極及びカソード電極に、85%リン酸をそれぞれ含浸した後、一体化して単電池とした。

このような本発明の製造方法によれば、炭化ケイ素とPPS樹脂を混合して粉碎機を通すことにより、両粉末は細かく粉碎され、さらに両粒子は互いに衝突し合う。その結果、PPS樹脂がより細かく粉碎され、それと同時に、炭化ケイ素の粒子表面に付着する。第1図に本発明の製造方法によって形成したマトリックス層の構造を示し、第2

を評価した結果、内部抵抗は従来と比較して2割程度減少した。このことにより、電池電圧は15mV程度向上した。また、第3図に示した様に、運転時間に対する電池電圧の経時的低下は、従来と比較して小さくなり、電池の寿命が向上していることが分かった。なお、15時間運転後、両者の差は約30mVとなったが、これはマトリックス層のリン酸保持力が向上した結果であると考えられる。

なお、本発明者等は、上記の実施例だけでなく、前述した他の耐電解質性微粒粉末と他の樹脂とを種々組み合わせ、同様の検討を行ったが、いずれの場合においても上記実施例と同様の効果が得られることが判明した。また、粉碎機としては、ハンマーミル、ビクトリミル、ファインミクロミル等(いずれもホソカワミクロン株式会社製)のいずれを使用しても同様の結果が得られた。

[発明の効果]

以上述べた様に、本発明によれば、耐電解質性微粒子と結着剤とを予め粉碎機で同時に粉碎・混

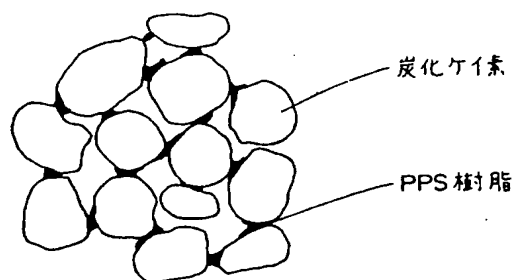
合し、その後、水系溶媒に分散してマトリックスインクを調整することによって、十分な機械的強度を有し、撥水性の低いマトリックス層を得ることのできる燃料電池の電解質マトリックスの製造方法を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

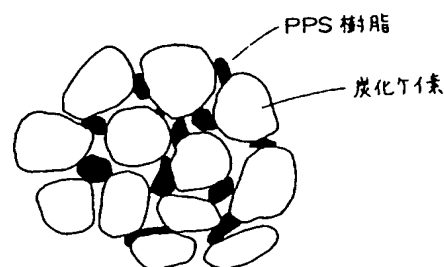
第1図は本発明に係る電解質マトリックス層の構造を示す概略図、第2図は従来の方法による電解質マトリックス層の構造を示す概略図、第3図は本発明に係る電解質マトリックスを用いた電池と、従来の電池の寿命特性を比較した図、第4図は一般的な燃料電池（単電池）の斜視図である。

1…マトリックス層、2…触媒層、3…多孔質電極、4…セパレータ。

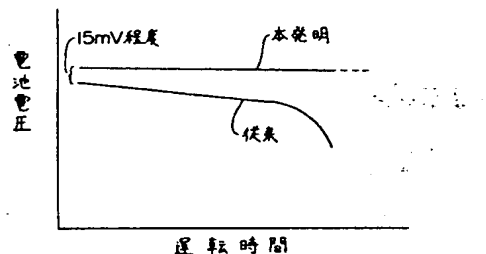
代理人 井理士 則近 憲佑



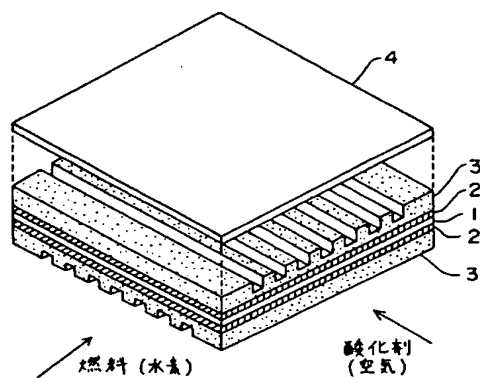
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図